

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-167345

(43)Date of publication of application : 13.06.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

G03F 7/38

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-369039

(71)Applicant : NEC ELECTRONICS CORP  
SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.12.2001

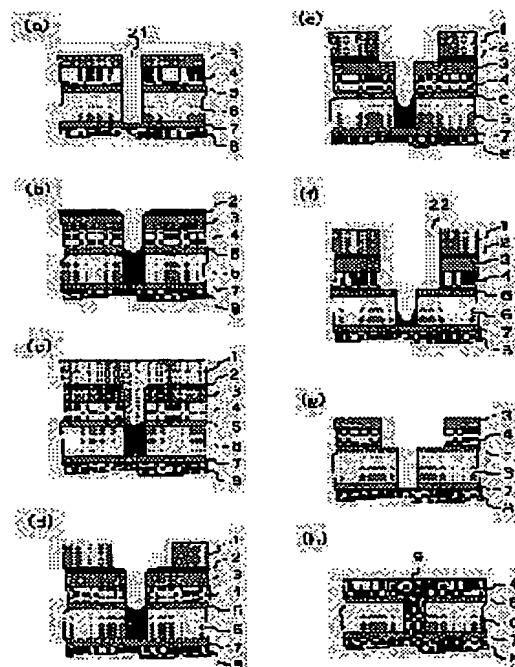
(72)Inventor : NAGAHARA SEIJI  
SAKURADA TOYOHISA  
YOSHIHARA TAKAO

(54) CHEMICALLY AMPLIFIED PHOTORESIST COMPOSITION, METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE SAME AND SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a chemically amplified photoresist composition suitable for resist patterning on a substrate whose surface has steps, to provide a method for manufacturing a semiconductor device using the composition and to provide a semiconductor substrate.

**SOLUTION:** In the method for manufacturing a semiconductor device, a resist film is formed on a substrate whose surface has steps and has a sticking or penetrated organic removing liquid using the chemically amplified photoresist composition to which a basic compound has been added by 1-100 mmol per 100 g base resin and a resist pattern is formed by exposing a prescribed region of the resist film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-167345

(P2003-167345A)

(43) 公開日 平成15年6月13日 (2003.6.13)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	デマコト* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	C 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1 2 H 0 9 6
7/38	5 0 1	7/38	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-369039 (P2001-369039)

(22) 出願日 平成13年12月3日 (2001.12.3)

(71) 出願人 302062931

NECエレクトロニクス株式会社

神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 永原 誠司

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 100080816

弁理士 加藤 朝道

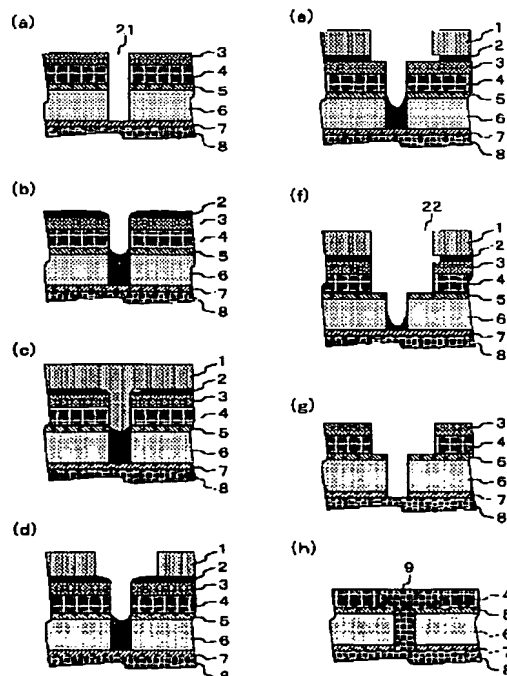
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型フォトリソスト組成物、これを用いた半導体装置の製造方法及び半導体基板

(57) 【要約】

【課題】表面に段差を有する基板のレジストパターンニングに適した化学増幅型フォトリソスト組成物、これを用いた半導体装置の製造方法及び半導体基板を提供すること。

【解決手段】半導体装置の製造方法において、表面に段差を有するとともに有機剥離液が付着若しくは染み込んだ基板上に、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1～100mmol添加した化学増幅型フォトリソスト組成物を用いてレジスト膜を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによってレジストパターンを形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上にベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 1以上かつ100mm $\phi$ 1以下の範囲で添加した化学増幅型フォトレジスト組成物を用いてレジスト膜を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによってレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】表面にホール若しくはトレンチが形成された基板上に、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 1以上かつ100mm $\phi$ 1以下の範囲で添加した化学増幅型フォトレジスト組成物を用いてレジスト膜を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによってレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】第1のレジストパターンを用いてエッチングされた基板から、少なくとも有機剥離液を用いて、前記第1のレジストパターンを剥離する工程と、前記第1のレジストパターンが剥離された基板上に、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 1以上かつ100mm $\phi$ 1以下の範囲で添加した化学増幅型フォトレジスト組成物を用いてレジスト膜を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによって第2のレジストパターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】第1のレジストパターンを用いてビアホールを形成した基板から、少なくとも有機剥離液を用いて、前記第1のレジストパターンを剥離する工程と、ビアホールが形成された基板上に、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 1以上かつ100mm $\phi$ 1以下の範囲で添加した化学増幅型フォトレジスト組成物を用いてレジスト膜を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによって配線溝の形成に用いる第2のレジストパターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】前記基板は、表面又は段差部の側壁面に1又は2種以上の多孔質膜が露出する基板であること特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項6】前記基板は、表面又は段差部の側壁面に1又は2種以上の層間絶縁膜が露出する基板であること特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】前記基板は、表面又は段差部の側壁面に比誘電率4未満の1又は2種以上の低誘電率膜が露出する基板であること特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項8】前記化学増幅型フォトレジスト組成物は、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を2mm $\phi$ 1以上かつ50mm $\phi$ 1以下の範囲で添加した化学増幅型フォトレジスト組成物であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項9】前記化学増幅型フォトレジスト組成物は、ベース樹脂100重量部に対し酸発生剤を0.2重量部以上かつ20重量部以下の範囲で添加した化学増幅型フォトレジスト組成物であることを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項10】前記化学増幅型フォトレジスト組成物は、ベース樹脂100重量部に対し酸発生剤を0.5重量部以上かつ10重量部以下の範囲で添加した化学増幅型フォトレジスト組成物であることを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項11】前記レジストパターン又は前記第2のレジストパターンは、基板上の段差部における側壁面を含む領域に開口部を有することを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項12】前記レジスト膜の所定の領域を露光した後、現像液を用いて30秒間以上現像を行なうことを特徴とする請求項1乃至11のいずれかに記載の半導体装置の製造方法。

【請求項13】ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 1以上かつ100mm $\phi$ 1以下の範囲で添加したことを特徴とする化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項14】ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を2mm $\phi$ 1以上かつ50mm $\phi$ 1以下の範囲で添加したことを特徴とする化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項15】ベース樹脂100重量部に対し酸発生剤を0.2重量部以上かつ20重量部以下の範囲で添加したことを特徴とする請求項13又は14記載の化学増幅型フォトレジスト組成物。

【請求項16】請求項1乃至12のいずれかに記載の半導体装置の製造方法により形成されたレジストパターンを備えることを特徴とする半導体基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学増幅型フォトレジスト組成物、これを用いた半導体装置の製造方法及び半導体基板に関し、特に、レジストパターンの解像不良を防止する化学増幅型フォトレジスト組成物、これを用いた半導体装置の製造方法及び半導体基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体集積回路装置の多層配線を形成する方法として埋め込み配線（ダマシン）技術が有効である。その中でも、上層の配線が形成される配線溝と、前記上層配線と下層配線（又は基板）とを接続するビアホール（又はコンタクトホール）とを絶縁膜に形成した後、前記配線溝とビアホールと同じ金属膜を埋め込んで配線とビアとを一体に形成するデュアルダマシン技術は、製造工程の簡略化及び迅速化により、製造コストを著しく低減することができるという利点がある。

【0003】また、多層配線構造において配線間の層間絶縁膜に低誘電率膜（Low-k膜）が用いられるようになってきている。これは、配線間容量を小さくすることによって、配線を通る信号の遅延を小さくするためである。

【0004】従来のビアファーストデュアルダマシ配線の形成方法の一例を以下に示す。

【0005】まず、下部Cu配線層8上に、基板側から第1のエッチングバリア膜7、第1の層間絶縁膜6、第2のエッチングバリア膜5、第2の層間絶縁膜4（低誘電率膜）、キャップ膜3（絶縁膜）の順に成膜した基板全面に反射防止膜を塗布し、反射防止膜表面に第1のフォトレジストパターン（ビアホール形成用）を形成し、これをエッチングマスクとして第1のエッチングバリア膜7が露出するまで反射防止膜、キャップ膜3、第2の層間絶縁膜4、第2のエッチングバリア膜5及び第1の層間絶縁膜6を選択的に連続してエッチングする。これによりビアホール21が形成される（図9（a）参照）。

【0006】次に、アッシングや有機剥離液によって反射防止膜及び第1のフォトレジストパターンを除去した後（図9（a）参照）、基板全面に反射防止膜2を（ビアホール21に完全に埋め込まないように）成膜し（図9（b）参照）、反射防止膜2表面にフォトレジスト1を塗布し（図9（c）参照）、塗布したフォトレジストを露光して第2のフォトレジストパターン1（配線溝形成用）を形成し（図9（d）参照）、これをエッチングマスクとして第2のエッチングバリア膜5が露出するまで反射防止膜2、キャップ膜3及び第2の層間絶縁膜4を選択的に連続してエッチングする（図9（e）（f）参照）。これにより配線溝22が形成される。

【0007】次に、アッシングや有機剥離液によって反射防止膜2及び第2のフォトレジストパターン1を剥離ないし除去した後、露出する第1のエッチングバリア膜7を下部Cu配線層8が露出するまでエッチバック法によりエッチングする（図9（g）参照）。次に、下部Cu配線層8の一部が露出した基板を洗浄した後、基板上に（シード膜、メタルバリア膜を成膜した後）Cuメッキ膜9をビアホール及び配線溝に埋め込まれるまで成膜し、その後、Cuメッキ膜9及びキャップ膜3をCMP（Chemical Mechanical Polishing；化学的機械的研磨）を行うことによって平坦化（キャップ膜3が研磨されてほとんどなくなるまで）する（図9（h）参照）。これにより、下部Cu配線層8と電気的に接続するデュアルダマシ配線9が形成される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】発明者らの実験によると、フォトレジストに従来の化学増幅型フォトレジスト組成物（ポジ型）を使用した場合、第2のフォトレジストパターン1を形成すると、ビアホール21内（その近

傍を含む）のフォトレジストは、露光されても解像せず、現像液で処理した後においても残留してしまうといった問題がでてきた（図9（d）参照）。その基板表面の様子を図3（比較例）に示す。図3の比較例の各パターンを参照すると、本来ビアホールに相当する部分はその溝の影で黒く現されるが、この比較例では溝による黒い影が現れず、ビアホール内にフォトレジストが埋まってしまうものが生じる。

【0009】このような問題が生ずる原因は、発明者らの知見によれば、前処理（加熱処理、UV処理、酸素プラズマ処理等）をしないで反射防止膜及び化学増幅型フォトレジスト組成物を塗布し露光した場合、基板表面（層間絶縁膜のビアホール壁面など）に付着或いは染み込んでいた塩基性化合物や水分などの汚染物質が、反射防止膜及びフォトレジストのベーク（プリベーク；溶剤の除去）の際に反射防止膜を通り抜けてフォトレジスト中に浸入するからである。

【0010】すなわち、ビアファーストデュアルダマシ法では、ビアホールをエッチング形成した後、ビアホール形成用のレジストパターンを除去するためにアルカリ性の有機剥離液を使用する。この有機剥離液に含まれている塩基性化合物（アミン成分）や、空気中の水分や浮遊塩基性物質等の汚染物質がビアホールの壁面（層間絶縁膜）に付着或いは染み込んで濃縮される。その後、ビアホールの壁面を含む基板表面に配線溝用の反射防止膜及びフォトレジスト（化学増幅ポジ型フォトレジスト組成物）を塗布し、プリベークすると、ビアホールの壁面に濃縮されていた汚染物質がビアホールの壁面から反射防止膜を通り抜けてフォトレジスト中に汚染物質が浸入する。浸入した汚染物質（アミン成分など）は、露光の際、フォトレジスト（化学増幅ポジ型フォトレジスト）中の酸発生剤の光分解によって発生した触媒酸（ $H^+$ ）と中和する。この汚染物質と酸触媒の中和反応が起こると、フォトレジスト中の酸触媒が失活（不足）する（これをボイズニングという）。酸触媒が失活している領域のフォトレジストは、露光しても現像液に可溶な物質に変化（極性変化）できなくなる（例えば、アセタール基等の保護基が脱保護し、ヒドロキシル基へ変化する連鎖反応が起こりにくくなる）。現像液に可溶な物質に変化しなかった領域（ビアホール内ないしはその近傍）のフォトレジストは、現像液に溶けずに残留することになる。その結果、ビアホール内ないしはその近傍においてレジストパターンの解像不良が発生する。

【0011】また、発明者らの実験によると、従来の化学増幅型フォトレジストは、ボイズニングが起こる条件の下では、30秒間現像を行なった場合、ビアホールのない場合では良好なレジストパターンを解像できたが、ビアホール周辺部ではボイズニングの程度がひどく、レジストパターンが解像不良を起こした。また、現像時間を60秒間に延ばすことでボイズニングに対する耐性を

向上させることができるが、解像性は不十分であった。

【0012】さらに、発明者らの実験によると、このような問題（解像不良）は、層間絶縁膜4、6について従来のシリコン酸化膜から低誘電率絶縁膜（Low-k膜；比誘電率 $k < 4.0$ ）を用いると、ますます顕著になることがわかった。つまり、低誘電率絶縁膜を用いた場合、現像液に溶けずに残留する領域（露光されても解像されないフォトリソ）が拡大してしまうといった問題が生じた。

【0013】このような問題が生ずる原因は、発明者らの知見によれば、低誘電率膜（Low-k膜）は、分子構造内に間隔を有する多孔質膜である場合が多く、低誘電率化が進むにつれ分子構造内に間隔（細孔）が増える傾向があるため、通常の層間絶縁膜（ $\text{SiO}_2$ ）よりも多くの汚染物質が付着（吸着）或いは染み込みやすくなるからである。その結果、低誘電率膜からフォトリソ中に浸入する汚染物質の量がシリコン酸化膜のときよりも増加し、レジストパターンの解像不良が発生する領域が拡大する。

【0014】このような残留したフォトリソは、キャップ膜3表面におけるビアホール周縁部を覆い、配線溝22をエッチング形成する際、残留したフォトリソがキャップ膜3上でかさとなって、ビアホールの外周領域にキャップ膜3ないし第2の層間絶縁膜4からなる先細で円筒状の突起物10ができてしまう（図9（g）参照）。層間絶縁膜に低誘電率膜（Low-k膜）を用いた場合には、突起物10は大きくなる。このような突起物10が残った状態でCuデュアルダマシン配線9を形成すると、突起物10によってデュアルダマシン配線9におけるビア部と配線部との分離或いは接続不良が生じ、デュアルダマシン配線9におけるビア部と配線部の電気的な接続が不十分となる（図9（h）参照）。その結果、半導体装置の信頼性が低下してしまう。

【0015】本発明の第1の目的は、表面に段差を有する基板のレジストパターンニングに適した半導体装置の製造方法を提供することである。

【0016】本発明の第2の目的は、低誘電率膜を有する基板のレジストパターンニングに適した半導体装置の製造方法を提供することである。

【0017】本発明の第3の目的は、製造工程の簡略化及び迅速化に適した半導体装置の製造方法を提供することである。

【0018】本発明の第4の目的は、良好なレジストパターンが形成された半導体基板を提供することである。

【0019】本発明の第5の目的は、前記半導体装置の製造方法に適した化学増幅型フォトリソ組成物を提供することである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の視点においては、半導体装置の製造方法において、基板上にベ-

ス樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 以上かつ100mm $\phi$ 以下の範囲で添加した化学増幅型フォトリソ組成物を用いてレジスト膜を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによってレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。

【0021】本発明の第2の視点においては、半導体装置の製造方法において、表面にホール若しくはトレンチが形成された基板上に、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 以上かつ100mm $\phi$ 以下の範囲で添加した化学増幅型フォトリソ組成物を用いてレジスト膜を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによってレジストパターンを形成する工程を含むことを特徴とする。

【0022】本発明の第3の視点においては、半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターンを用いてエッチングされた基板から、少なくとも有機剥離液を用いて、前記第1のレジストパターンを剥離する工程と、前記第1のレジストパターンが剥離された基板上に、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 以上かつ100mm $\phi$ 以下の範囲で添加した化学増幅型フォトリソ組成物を用いてレジスト膜を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによって第2のレジストパターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【0023】本発明の第4の視点においては、半導体装置の製造方法において、第1のレジストパターンを用いてビアホールを形成した基板から、少なくとも有機剥離液を用いて、前記第1のレジストパターンを剥離する工程と、ビアホールが形成された基板上に、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 以上かつ100mm $\phi$ 以下の範囲で添加した化学増幅型フォトリソ組成物を用いてレジスト膜を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによって配線溝の形成に用いる第2のレジストパターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【0024】本発明の第5の視点においては、化学増幅型フォトリソ組成物において、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm $\phi$ 以上かつ100mm $\phi$ 以下の範囲で添加したことを特徴とする。

【0025】また、前記基板は、（1）表面又は側壁面に1又は2種以上の多孔質膜が露出する基板、（2）表面又は側壁面に1又は2種以上の層間絶縁膜が露出する基板、（3）表面又は側壁面に比誘電率4未満の1又は2種以上の低誘電率膜が露出する基板であることが好ましい。

【0026】また、前記化学増幅型フォトリソ組成物は、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を2mm $\phi$ 以上かつ50mm $\phi$ 以下の範囲で添加した化学増幅型フォトリソ組成物であることが好ましい。

【0027】また、前記化学増幅型フォトリソ組成

物は、ベース樹脂100重量部に対し酸発生剤を0.2重量部以上かつ20重量部以下の範囲で添加した化学増幅型フォトリソ組成物であることが好ましく、特に、ベース樹脂100重量部に対し酸発生剤を0.5重量部以上かつ10重量部以下の範囲で添加した化学増幅型フォトリソ組成物であることが好ましい。

【0028】また、前記半導体装置の製造方法において、前記レジストパターン又は前記第2のレジストパターンは、基板上の段差部における側壁面を含む領域に開口部を有することが好ましい。

【0029】また、前記半導体装置の製造方法において、前記レジスト膜の所定の領域を露光した後、現像液を用いて30秒間以上現像を行なうことが好ましく、特に、60秒間以上現像を行なうことが好ましい。

【0030】本発明の第6の視点においては、半導体基板は、前記半導体装置の製造方法により形成されたレジストパターンを備えることを特徴とする。

【0031】

【発明の実施の形態】半導体装置の製造方法において、表面に段差(図1(a)の21)を有する基板(半導体基板)上に、ベース樹脂100g当たり塩基性化合物を1mm<sup>2</sup>以上かつ100mm<sup>2</sup>以下の範囲で添加した化学増幅型フォトリソ組成物を用いてレジスト膜(図1(c)の1)を成膜し、前記レジスト膜の所定の領域を露光することによってレジストパターン(図1(d)の1)を形成する工程を含むことにより、段差部分の近傍において付着等していた有機剥離液中のポイズニング成分によってフォトリソがポイズニングを受けても、レジスト中の塩基性化合物の緩衝作用によって酸触媒の極端な濃度の低下が防止でき、露光部のレジストを現像液に対して可溶性(ポジ型の場合)又は難溶性(ネガ型の場合)のものに変化させることが可能となるので、良好なレジストパターンを形成することができる。

【0032】

【実施例】本発明の実施例1について図面を用いて説明する。図1は、本発明の実施例1に係る半導体装置の製造方法の各工程ごとの基板を模式的に示した部分断面図である。

【0033】まず、表面に露出するCu下地配線8が形成された基板表面に、基板側から順にエッチングバリア膜7(SiCN;膜厚70nm)、層間絶縁膜6(SiO<sub>2</sub>;膜厚350~400nm)、エッチングバリア膜5(SiC;膜厚50nm)、層間絶縁膜4(シリコン酸化膜又はLow-k膜;膜厚300nm)、キャップ膜3(SiO<sub>2</sub>;膜厚250nm)をCVD(Chemical Vapor Deposition)法若しくは塗布法により成膜する(ステップA1、図1(a)参照)。

【0034】ここで、キャップ膜3は、SiO<sub>2</sub>以外にもSiN、SiC、SiON、SiCNなどのCMPス

トップ膜を用いてもよい。

【0035】層間絶縁膜4は、実施例ではシリコン酸化膜又はLow-k膜(HSQ膜(hydrogensilsesquioxane);Si-H含有SiO<sub>2</sub>膜、膜形成方法は塗布法、比誘電率 $k < 3.0$ )を用いているが、これ以外にも、SiOF、SiOB、BN、SiOC、多孔質シリカ膜などの無機絶縁膜、メチル基含有SiO<sub>2</sub>、ポリイミド系膜、バリレン系膜、ポリテトラフルオロエチレン系膜、その他共重合膜、フッ素ドーパアモルファスカーボン膜などの有機絶縁膜等のLow-k膜を用いてもよい。

【0036】エッチングバリア膜5は、SiC以外にも、SiN、SiON、SiCN等でもよい。

【0037】層間絶縁膜6は、SiO<sub>2</sub>以外にも、層間絶縁膜4と同様にLow-k膜を用いてもよい。

【0038】エッチングバリア膜7は、SiCN以外にも、エッチングバリア膜7として、SiC、SiN、SiONなどを適用してもよい。なお、エッチングバリア膜7は、エッチングの際の選択比を利用するケースでは、エッチングバリア膜5と異なる材料を使用する。

【0039】次に、キャップ膜3表面に反射防止膜形成用組成物を塗布(スピンコーティング)し、200℃で90秒間プリベークして膜厚50nmに調整した反射防止膜を成膜する(ステップA2)。その後、成膜した反射防止膜表面にフォトリソ組成物(化学増幅ポジ型フォトリソ組成物)を塗布(スピンコーティング)し、ホットプレートを用いて95℃で90秒間プリベークして膜厚600nmに調整したフォトリソ膜を成膜する(ステップA3)。その後、フォトリソ膜(化学増幅ポジ型フォトリソ)を成膜した基板をKrFエキシマレーザースキャナ(ニコン社製NSR-S204B)を用いて最適な露光量とフォーカスで露光し、露光後直ちに105℃で90秒間ポストベークし、現像液2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行なう(ステップA4)。これにより、ビアホール形成用のレジストパターンが得られる。

【0040】ここで、反射防止膜形成用組成物は、ポリマー材料、吸光剤(吸光部位)、酸触媒、有機溶剤、水を含む東京応化工業社製の反射防止膜形成用組成物(特開2001-92122号公報参照)又はクラリアント社製の反射防止膜形成用組成物(国際公開番号WO00/01752参照)を用いている。

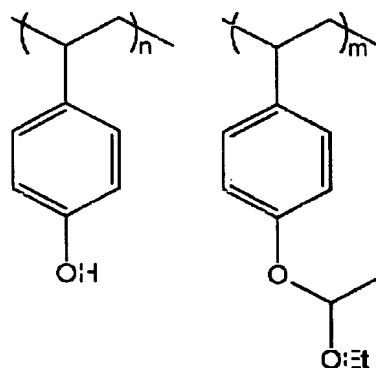
【0041】フォトリソ組成物は、本実施例では化学増幅ポジ型フォトリソ組成物であり、ベース樹脂、酸発生剤、塩基性化合物、溶剤を含む。

【0042】ベース樹脂は、本実施例ではポリヒドロキシシスチレンの一部が酸不安定基(保護基;アセタール基)によって保護されたもの(下記化学式1参照)であり、酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカ

リ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となる樹脂である。このベース樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 10,500 である。このベース樹脂における酸不安定基による置換割合 (保護率) は、30 モル% (フェノール性水酸基 70 モル%) である。このベース樹脂の多分散度 ( $M_w / M_n$ ) は、1.1 である ( $M_n$  はベース樹脂の数平均分子量)。ベース樹脂は、ポリヒドロキシスチレン以外にも、ポリヒドロキシスチレンの誘導体のフェノール性水酸基の一部が酸不安定基によって保護されたものでもよい。この場合、このベース樹脂の重量平均分子量は、5,000~100,000 とすることが好ましい。5,000 に満たないと成膜性、解像性に劣る場合があり、100,000 を超えると、解像性に劣る場合があるからである。ベース樹脂における酸不安定基 (保護基) は、アセタール基以外にも、下記化学式 2 の一般式 (1) で示される基、下記化学式 2 の一般式 (2) で示される基、炭素数 4~20 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1~6 のトリアルキルシリル基、及び炭素数 4~20 のオキソアルキル基のうち 1 種又は 2 種以上であることが好ましい。ベース樹脂における酸不安定基による置換割合は、0~80 モル% であり、特に 12~70 モル% であることが好ましい。ベース樹脂について詳しくは、特開平 11-84639 号公報の段落 [0046]~[0075]、特開 2001-194776 号公報の段落 [0011]~[0017] を参照されたい。なお、ベース樹脂は、ヒドロキシスチレン類とメタクリル酸エステル類からなる共重合体を用いたいわゆる ESCAP 系ポリマー (特開 2001-139696 号公報参照) を使用してもよいが、アセタール保護基を使用した場合に比較して解像不良が起こりやすかった。ただし、アセタール系ポリマーに矩形状を得る等の目的のため、レジスト解像性が劣化しない範囲で、ESCAP 系ポリマーを少量ブレンドすることも有効であった。また、ベース樹脂 (ポリマー材料) に関しては、上述のような KrF エキシマレーザリソグラフィーに用いられるものだけでなく、ArF エキシマレーザリソグラフィー、F<sub>2</sub> エキシマレーザリソグラフィー、電子線リソグラフィー等のリソグラフィーに用いる光源に適したポリマー材料を選択しても同様な効果が得られると考えられる。

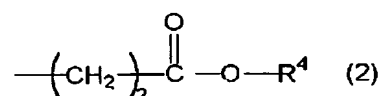
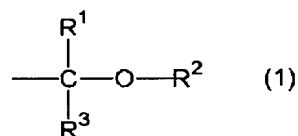
【0043】

【化1】



【0044】

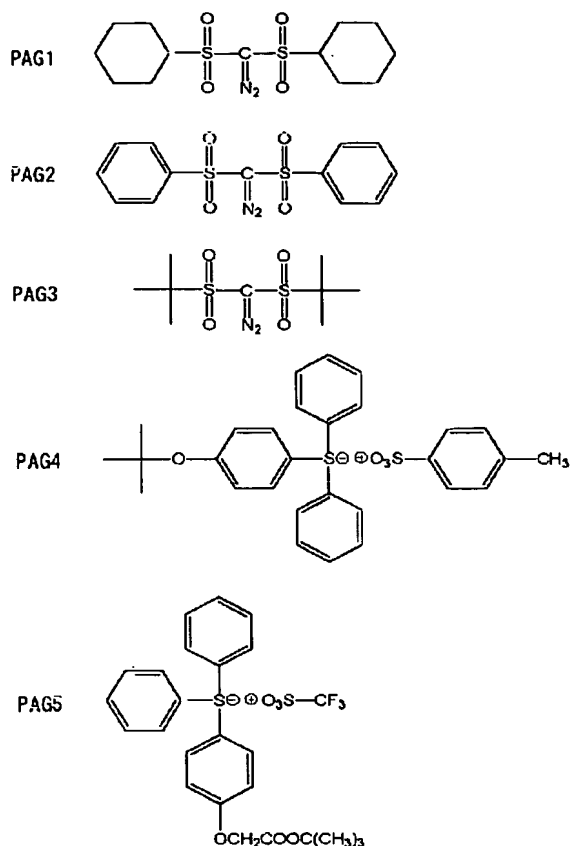
【化2】



【0045】酸発生剤は、本実施例では PAG 1~5 (下記化学式 3 参照) を用いており、その使用量 (合計使用量) はベース樹脂 100 重量部に対して 1~9.6 重量部である。なお、酸発生剤は、PAG 1~5 以外にも、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体、 $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンゼンスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドールスルホネート誘導体等が挙げられる。また、酸発生剤の使用量は、ベース樹脂 100 重量部に対して 0.2~20 重量部であり、特に 0.5~10 重量部とすることが好ましい。0.2 重量部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、解像性が劣る場合があり、20 重量部を超えるとレジストの透過率が低下し解像性が劣る場合があるからである。酸発生剤について詳しくは、特開平 11-84639 号公報の段落 [0076]~[0084]、特開 2001-194776 号公報の段落 [0018]~[0028] を参照されたい。

【0046】

【化3】



【0047】塩基性化合物（クエンチャー）は、本実施例ではトリエタノールアミン、トリー $n$ -ブチルアミン、2-ブトキシピリジンのうち1種又は2種を用いており、その添加量は、本実施例ではベース樹脂100g当たり塩基性化合物1～4.2mmol（以下、単位をmmol/poly-100gとする）である。なお、塩基性化合物（クエンチャー）は、これら以外にも、従来から用いられている第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等でもよい。また、塩基性化合物（クエンチャー）の使用量は、1～100mmol/poly-100gであり、特に、2～50mmol/poly-100gが好適である。1mmol/poly-100gに満たないと露光時の酸が一定に保持できなくなり、解像性が劣る場合があるからである。また、100mmol/poly-100gを超えると、酸発生剤の添加量の増加、現像時間の延長、ベース樹脂の保護率の増加などを行っても、感度の調整が困難となるからである。好適な条件について、2mmol/poly-100gに満たないと、層間絶縁膜の材料の種類によっては、解像性が劣化

する場合があるからである。また、50mmol/poly-100g以下としているのは、実用的な露光量（1J/cm<sup>2</sup>以下）を考慮したものである。塩基性化合物の種類等について詳しくは、特開平11-84639号公報の段落[0027]～[0043]、特開2001-194776号公報の段落[0008]～[0009]及び[0030]～[0033]を参照されたい。

【0048】有機溶剤は、本実施例ではプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、乳酸エチル（EL）のうち1種又は2種を用いており、その使用量は、本実施例ではベース樹脂100重量部に対して溶剤600重量部である。なお、有機溶剤は、これら以外にもベース樹脂、酸発生剤等が溶解可能なものであればよく、例えば、ケトン類、アルコール類、エーテル類、エステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。また、有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100重量部に対して溶剤100～5000重量部がよく、特に300～2000重量部が好ましい。有機溶剤について詳しくは、特開平11-84639号公報の段落[0044]～[0045]、特開2001-194776号公報の段落[0010]を参照されたい。

【0049】次に、ビアホール形成用のレジストパターンを形成した基板をエッチングバリア膜7が露出するまで、表層から順に反射防止膜、キャップ膜3、層間絶縁膜4、エッチングバリア膜5、層間絶縁膜6を選択的に連続してドライエッチング（プラズマエッチング）によりエッチングする（ステップA5）。これにより、ビアホール（φ0.2μm）が形成される（図1（a）参照）。

【0050】次に、ビアホールが形成された基板からビアホール形成用のレジストパターンをO<sub>2</sub>プラズマアッシングし、その後、有機剥離液を用いて除去する（ステップA6）。これにより、基板断面は図1（a）の状態となる。

【0051】このとき、有機剥離液に含まれるアミン成分がビアホールにおいて露出した層間絶縁膜4、6に付着（吸着）若しくは染み込む。このとき（乾燥後）の層間絶縁膜4、6に付着している成分の同定を行った結果を図2に示す。図2は、実施例1のステップA6後のLow-k膜を有する基板に付着等した成分を純水に抽出させてキャピラリー電気泳動法（エレクトロフェログラム）によって同定したときの結果を示したグラフであり、同定した有機剥離液の成分を同定したものと対比させたものである。有機剥離液の成分は明らかにされていないが、有機剥離液の成分に係るグラフと基板に付着している成分に係るグラフを対比すると、ピークの現れる箇所がほぼ一致している。よって、レジストを剥離し乾



燥した後においても基板に有機剥離液が付着等しているといえる。

【0052】一度、層間絶縁膜4、6に付着等したアミン成分を洗浄等で取り除くことは困難となる。層間絶縁膜4、6に付着等したアミン成分を低減させるために一定の熱処理等行なう場合があるが、完全にアミン成分を除去することは、他の配線層についての温度上の制約から技術的に困難である。ここで、有機剥離液は、市販の有機アルカリ系の混液であり、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、メチルアミン、トリエタノールアミン、メチルモノエタノールアミン等のアミン成分が含まれているといわれているが、その化学組成などは明らかにされていない。なお、有機剥離液中に含まれているアミン成分について示唆する文献として特開平6-331541号公報、特開2001-226696号公報及び特開2000-89488号公報を参照されたい。

【0053】次に、ビアホール形成用のレジストパターンを除去した基板表面に反射防止膜形成用組成物を塗布（スピニング）し、200℃で90秒間プリベークして膜厚50nm（キャップ膜3表面における膜厚）に調整した反射防止膜2を成膜する（ステップA7）。これにより、ビアホールにおいて、その側壁表面に薄く反射防止膜2が成膜され、その底の方に反射防止膜2が溜まったような形（ビアホール全体には埋まっていない形）で成膜される（図1（b）参照）。

【0054】このとき、反射防止膜2のプリベークの際、層間絶縁膜4、6に付着等していたアミン成分が若干外気に放出されうが、多くのアミン成分が層間絶縁膜4、6に付着等若しくは反射防止膜2中に存在していると考えられる。ここで、反射防止膜2は、前記ビアホール形成の際に用いた反射防止膜と同様の材料である。

【0055】次に、反射防止膜2表面にフォトレジスト（化学増幅ポジ型フォトレジスト組成物）を塗布（スピニング）し、ホットプレートを用いて95℃で90秒間プリベークして膜厚600nm（キャップ膜3上の膜厚）に調整したフォトレジスト膜1を成膜する（ステップA8）。これにより、ビアホールにフォトレジストが埋め込まれた形で成膜される（図1（c）参照）。

【0056】このとき、フォトレジスト1のプリベークの際、層間絶縁膜4、6に付着等若しくは反射防止膜2中に存在していたアミン成分が反射防止膜2を通り抜けてフォトレジスト1中に溶け込む。ここで、フォトレジスト1の原液は、ビアホール形成の際に用いたフォトレジスト（化学増幅ポジ型フォトレジスト組成物）と同様の材料からなり、ベース樹脂、酸発生剤、塩基性化合物（1～4.2mmol/poly-100g）、溶剤を含む。

【0057】次に、フォトレジスト膜1を成膜した基板をKrFエキシマレーザースキャナ（ニコン社製NSR

-S204B）を用いて最適な露光量とフォーカスで露光し、露光後直ちに105℃で90秒間ポストベークし、現像液2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行なう（ステップA9）。これにより、配線溝形成用のレジストパターン（基板上の段差部における側壁面を含む領域に開口部を有するレジストパターン）が得られる（図1（d）参照）。

【0058】このとき、塩基性化合物1mmol/poly-100g以上含んでいない従来のフォトレジストを用いた時と異なり、ビアホール内若しくはその近傍に解像不良となるフォトレジストが残らず、露光されたフォトレジストを現像液で除去できる。その基板表面の様子を図3（実施例1）に示す。図3の実施例1の各パターンを参照すると、ビアホールに相当する部分はその溝の影で黒く現されており、ビアホール内にフォトレジストの残留物が残っていない。

【0059】ここで、露光によって酸発生剤から発生した酸触媒（ $H^+$ ）は、部分的に、フォトレジスト中の塩基性物質（クエンチャー）と中和するとともに、フォトレジストに入ってきたアミン成分（外来）と中和する。このアミン成分が中和するとフォトレジスト中の酸触媒（ $H^+$ ）が減少するが、中和していた塩基性物質（プロトン及び塩基性物質の塩）の一部がプロトン（ $H^+$ ）と塩基性物質に解離して、フォトレジスト中の酸触媒（ $H^+$ ）の濃度低下が抑えられる。フォトレジスト中の酸触媒（ $H^+$ ）の濃度低下が抑えられることにより、ベース樹脂を現像液に可溶性物質に変化させることができる（ベース樹脂における保護基をヒドロキシル基に変化させることができる）。すなわち、フォトレジストのボイズニングに対する耐性が向上する。塩基性物質と、プロトンと、プロトン及び塩基性物質の塩とは、平衡状態にある。

【0060】次に、配線溝形成用のレジストパターンを形成した基板をエッチングバリア膜5が露出するまで、表層から順に反射防止膜2、キャップ膜3、層間絶縁膜4を選択的に連続してドライエッチング法によりエッチングする（ステップA10）。これにより、配線溝22が形成される（図1（e）、（f）参照）。

【0061】次に、配線溝が形成された基板から配線溝形成用のレジストパターンを $O_2$ プラズマアッシングし、その後、有機剥離液を用いて除去する（ステップA11）。

【0062】次に、配線溝形成用のレジストパターンを除去した基板において露出するエッチングバリア膜7を下部Cu配線層8が露出するまでエッチバック法によりエッチングする（ステップA12）。これにより、基板断面は図1（g）の状態となる。

【0063】最後に、下部Cu配線層8の一部が露出した基板を洗浄した後、基板表面にCuメッキ膜9をCV

Dにより成膜（ビアホール及び配線溝に埋め込み）し、CMPにより平坦化（層間絶縁膜4が露出するまで）する（ステップA13）。これにより、下部Cu配線層8と電氣的に接続するデュアルゲマシン配線9ができる（図1（h）参照）。

【0064】本実施例によれば、ビアホール21内のフォトレジストは、露光によって解像され、現像液で処理した後も残留しない（図1（d）参照）。図3の実施例1の各パターンを見てもわかるように、ビアホールに相当する部分はその溝の影で黒く現されており、レジストパターンが良好に形成されていることがわかる。比較例との違いは明らかである。

【0065】次に、実施例1の配線溝形成用のレジストパターン形成直後（図1（d）に相当）のビアホールの閉塞とフォトレジストの組成の関係について説明する。

【0066】ここでは、フォトレジストのボイズニングによるビアホールの閉塞がフォトレジストの組成とどのような関係があるか調べた。

【0067】基板の製造には、実施例1のステップA1（絶縁膜の成膜工程）～A9（配線溝形成用のレジストパターンの形成工程）を行った。下記表1に試験に用いた基板1～3の各構成膜の材料、膜厚、処理及び形態の内容を示す（図1（d）参照）。ここで、HSQは、Si-H含有SiO<sub>2</sub>膜である。前処理とは、実施例1の

ステップA6（ビアホール形成用のレジストの剥離工程）とステップA7（配線溝形成用の反射防止膜の成膜工程）の間に行なう加熱温度350℃、加熱時間30分間の熱処理をいう。熱処理において加熱温度350℃としているのは、実験的に、吸着されていたボイズニング成分（アミン成分）が層間絶縁膜4から脱離する量が300～400℃の間でピークになるからである（図4参照）。また、熱処理において加熱時間30分間としているのは、実験的に、層間絶縁膜4からボイズニング成分（アミン成分）を十分に除去するためには300～400℃程度の高温で30分間以上必要だからである（図5参照）。ここで、図4は、徐々に昇温したときの昇温曲線と、実施例1のステップA6（ビアホール形成用のレジストの剥離工程）後のLow-k膜（HSQ）を有する基板から脱離したボイズニング成分（アミン成分A）の各時間ごとの検出強度曲線と、を現した複合グラフである。図5は、急昇温させ400℃で一定にしたときの昇温曲線と、実施例1のステップA6（ビアホール形成用のレジストの剥離工程）後のLow-k膜を有する基板から脱離したボイズニング成分（アミン成分）の各時間ごとの検出強度曲線と、を現した複合グラフである。

【0068】

【表1】

	基板1	基板2	基板3
フォトレジスト1	表2、3参照/600nm		
反射防止膜2	東京応化工業社製/50nm		
層間絶縁膜3	SiO <sub>2</sub> /250nm		
層間絶縁膜4	SiO <sub>2</sub> /300nm	HSQ/300nm	HSQ/300nm
エッチングバリア膜5	SiC/50nm		
層間絶縁膜6	SiO <sub>2</sub> /350～400nm		
エッチングバリア膜7	SiCN/10nm		
前処理	無し	無し	有り
ビアホール径	φ0.2μm		

【0069】フォトレジスト1に用いられる化学増幅型フォトレジスト組成物の組成（サンプル）を表2～3に示す。なお、ベース樹脂におけるPolymerAは、前記化学式1に示したベース樹脂である。酸発生剤におけるPAG1～5は、前記化学式3に示した酸発生剤である。塩基（クエンチャー）の単位は、[mmol/poly-100g]である（ベース樹脂100g当たりの塩基性化合物のmmol）。塩基における「塩基1」

はトリエタノールアミン（分子量149.19）あり、「塩基2」はトリ-n-ブチルアミン（分子量185.36）であり、「塩基3」は2-ブトキシピリジン（分子量151.21）である。有機溶剤における「PGMEA」はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートであり、「EL」は乳酸エチルである。

【0070】

【表2】

サンプル	ベース樹脂 (重量部)	酸発生剤① (重量部)	酸発生剤② (重量部)	塩基 (単位)	有機溶剤 (重量部)
試料 1	PolymerA (100)	PAG 1 (2)	PAG 2 (0.6)	塩基 1 (0.3)	PGMEA (600)
試料 2	PolymerA (100)	PAG 1 (2)	PAG 2 (0.6)	塩基 1 (0.6)	PGMEA (600)
試料 3	PolymerA (100)	PAG 1 (2)	PAG 2 (0.6)	塩基 1 (1)	PGMEA (600)
試料 4	PolymerA (100)	PAG 1 (2)	PAG 2 (0.6)	塩基 1 (1.5)	PGMEA (600)
試料 5	PolymerA (100)	PAG 1 (2)	PAG 2 (0.6)	塩基 1 (1.9)	PGMEA (600)
試料 6	PolymerA (100)	PAG 1 (2)	PAG 2 (0.6)	塩基 1 (3.1)	PGMEA (600)
試料 7	PolymerA (100)	PAG 1 (2)	PAG 2 (0.6)	塩基 1 (4.2)	PGMEA (600)
試料 8	PolymerA (100)	PAG 1 (9)	PAG 2 (0.6)	塩基 1 (3.1)	PGMEA (600)

【0071】

【表3】

サンプル	ベース樹脂 (重量部)	酸発生剤① (重量部)	酸発生剤② (重量部)	塩基 (単位)	有機溶剤 (重量部)
試料 9	PolymerA (100)	PAG 3 (2)	PAG 4 (1)	塩基 2 (0.5)	PGMEA/EL (600)
試料 10	PolymerA (100)	PAG 3 (2)	PAG 4 (1)	塩基 2 (1.5)	PGMEA/EL (600)
試料 11	PolymerA (100)	PAG 3 (2)	PAG 4 (1)	塩基 2 (2)	PGMEA/EL (600)
試料 12	PolymerA (100)	PAG 5 (1)		塩基 3 (0.5)	PGMEA/EL (600)
試料 13	PolymerA (100)	PAG 5 (1)		塩基 3 (1)	PGMEA/EL (600)
試料 14	PolymerA (100)	PAG 5 (1)		塩基 3 (2)	PGMEA/EL (600)

【0072】各基板（基板1～3；表1参照）に各サンプル（試料1～14；表2、3参照）を適用した場合のポイズニングによるビアの閉塞不良の有無についての結果を表4に示す。なお、表4において、閉塞不良が「有

り」の場合は比較例であり、閉塞不良が「無し」の場合は実施例である。

【0073】

【表4】

サンプル (フォトリソ)	レジストのポイズニングによるビアの閉塞不良		
	基板1	基板2	基板3
試料1	有り	有り	有り
試料2	有り	有り	有り
試料3	無し	有り	無し
試料4	無し	有り	無し
試料5	無し	有り	無し
試料6	無し	無し	無し
試料7	無し	無し	無し
試料8	無し	無し	無し
試料9	有り	有り	有り
試料10	無し	有り	無し
試料11	無し	無し	無し
試料12	有り	有り	有り
試料13	無し	有り	無し
試料14	無し	無し	無し

【0074】基板1（シリコン酸化膜）及び基板2（Low-k膜）それぞれに試料1～6（化学増幅型フォトリソ組成物）を適用した場合の基板表面の様子を図6（基板1；SiO<sub>2</sub>）及び図7（基板2；HSQ）に示す。

【0075】考察すると、図1（d）の層間絶縁膜4にシリコン酸化膜を用いた基板1は、クエンチャー濃度1mmol/poly-100gよりも小さい試料1（0.3）、試料2（0.6）、試料9（0.5）、試料12（0.5）でビアの閉塞不良が生じ、クエンチャー濃度1mmol/poly-100g以上の試料3～8、10、11、13及び14でビアの閉塞不良が生じなかった。よって、図1（d）の層間絶縁膜4がシリコン酸化膜の場合、クエンチャー濃度1mmol/poly-100g以上でレジストのポイズニングに対する耐性が発揮される。

【0076】また、図1（d）の層間絶縁膜4にLow-k膜（HSQ）を用いた前処理無しの基板2は、クエンチャー濃度2mmol/poly-100gよりも小さい試料1～5、9、10、12及び13でビアの閉塞不良が生じ、クエンチャー濃度2mmol/poly-100g以上の試料6～8、11及び14でビアの閉塞不良が生じなかった。よって、図1（d）の層間絶縁膜4が前処理無しのLow-k膜（HSQ）の場合、クエンチャー濃度2mmol/poly-100g以上でレジストのポイズニングに対する耐性が発揮される。

【0077】さらに、図1（d）の層間絶縁膜4にLow-k膜（HSQ）を用いた前処理有りの基板3は、クエンチャー濃度1mmol/poly-100gよりも小さい試料1、2、9及び12でビアの閉塞不良が生

じ、クエンチャー濃度1mmol/poly-100g以上の試料3～8、10、11、13及び14でビアの閉塞不良が生じなかった。よって、図1（d）の層間絶縁膜4が前処理有りのLow-k膜（HSQ）の場合、クエンチャー濃度1mmol/poly-100g以上でレジストのポイズニングに対する耐性が発揮される。

【0078】以上の考察より、層間絶縁膜にLow-k膜を用いたビアホール付き基板（基板2）は、層間絶縁膜にシリコン酸化膜を用いたビアホール付き基板（基板1）よりもレジストのポイズニングを受けやすい。よって、層間絶縁膜の低誘電率化が進めば、すなわち隙間が増加すれば、クエンチャー濃度を高くする必要があると予想される。なお、参考として、実施例1のステップA6（ビアホール形成用のレジストの剥離工程）後の基板を一定温度まで昇温させた時の有機剥離液成分A（アミンA）及び有機剥離液成分B（アミンB）の脱離量を検討したところ、以下ようになった。シリコン酸化膜を有する基板（基板1に相当）からの脱離量は、350℃まで徐々に昇温させた条件で、アミンAが6.1ng/cm<sup>2</sup>、アミンBが63ng/cm<sup>2</sup>であった。Low-k膜を有する基板（基板2に相当）からの脱離量は、400℃まで徐々に昇温させた条件で、アミンAが44ng/cm<sup>2</sup>、アミンBが220ng/cm<sup>2</sup>であった。

【0079】また、基板に成膜された層間絶縁膜の膜厚若しくはビアホール径が大きくなると、ビアホールの表面積が大きくなり有機剥離液等の不純物成分が多く付着等するので、クエンチャー濃度が高くなることが予想される。一方、ビアホール径が小さくなると、ビアホールの表面積が小さくなり有機剥離液等の不純物成分が付着

等する量が減少するのでクエンチャー濃度が低くなることが予想されるが、ビアホール径があまりにも小さくなると、表面張力によって有機剥離液がビアホール内に残留しやすくなり、クエンチャー濃度をあまり低くすることができないと予想される。

【0080】さらに、化学増幅型フォトレジスト組成物が一定のクエンチャー濃度さえ確保されていれば、不純物成分を除去する前処理を行わなくてもボイズニングに対する耐性が発揮される。よって、レジスト剥離後の前処理工程の削減若しくは削除が可能となる。

【0081】また、化学増幅型フォトレジスト組成物においてクエンチャーによる中和によって酸触媒が不足することが予想される場合は、クエンチャーの濃度に応じて化学増幅型フォトレジスト組成物における酸発生剤の外添量を適宜増加させてもよい（例えば、表2の試料6と試料8を参照）。

【0082】次に、本発明の実施例2について図面を用いて説明する。図8は、本発明の実施例2に係る半導体装置の製造方法の各工程ごとの基板を模式的に示した部分断面図である。

【0083】まず、表面に露出するCu下地配線層8が形成された基板表面に、基板側から順にエッチングバリア膜7、層間絶縁膜6、エッチングバリア膜5、層間絶縁膜4、キャップ膜3を実施例1と同様に成膜する（図8（a）参照）。

【0084】次に、キャップ膜3表面に反射防止膜を成膜し、反射防止膜表面にビアホール形成用のレジストパターンを実施例1と同様に形成する。

【0085】次に、ビアホール形成用のレジストパターンを形成した基板をエッチングバリア膜7が露出するまで、表層から順に反射防止膜、キャップ膜3、層間絶縁膜4、エッチングバリア膜5、層間絶縁膜6を選択的に連続して実施例1と同様にエッチングする。これにより、ビアホール21が形成される（図8（a）参照）。

【0086】次に、ビアホールが形成された基板からビアホール形成用のレジストパターンを実施例1と同様にO<sub>2</sub>プラズマアッシングし、その後、有機剥離液を用いて除去する。これにより、基板断面は図8（a）の状態となる。

【0087】このとき、有機剥離液に含まれるアミン成分がビアホールにおいて露出した層間絶縁膜4、6に付着（吸着）若しくは染み込む。

【0088】次に、ビアホール形成用のレジストパターンを除去した基板表面に反射防止膜2の原液をビアホールに完全に埋め込むように塗布（スピンコーティング）し、200℃で90秒間プリベークして膜厚150nm（キャップ膜3表面における膜厚）に調整した反射防止膜を成膜する（図8（b）参照）。

【0089】このとき、反射防止膜2のプリベークの際、層間絶縁膜4、6に付着等していたアミン成分が若

干外気に放出されるが、多くのアミン成分が層間絶縁膜4、6に付着等若しくは反射防止膜2中に存在していると考えられる。ここで、反射防止膜2は、実施例1で用いた材料と同様である。

【0090】次に、反射防止膜2表面にフォトレジスト（化学増幅ポジ型フォトレジスト組成物）を塗布（スピンコーティング）し、ホットプレートを用いて95℃で90秒間プリベークして膜厚600nm（キャップ膜3上の膜厚）に調整したフォトレジスト膜1を成膜する。これにより、ビアホールにフォトレジストが埋め込まれない形で成膜される（図8（c）参照）。

【0091】このとき、フォトレジスト1のプリベークの際、層間絶縁膜4、6に付着等若しくは反射防止膜2中に存在していたアミン成分が反射防止膜2を通り抜けてフォトレジスト1中に溶け込む。ここで、フォトレジスト1の原液は、実施例1で用いた材料と同様である（塩基性化合物；1〜4、2mmol/poly-100g）。

【0092】次に、フォトレジスト膜1（化学増幅ポジ型フォトレジスト）を成膜した基板をKrFエキシマレーザーキャナ（ニコン社製NSR-S204B）を用いて最適な露光量とフォーカスで露光し、露光後直ちに105℃で90秒間ポストベークし、現像液2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行なう。これにより、配線溝形成用のレジストパターンが得られる（図8（d）参照）。ここでも、実施例1と同様にフォトレジストのボイズニングに対する耐性が向上する。

【0093】次に、配線溝形成用のレジストパターンを形成した基板をキャップ膜3が露出するまで反射防止膜2をドライエッチング法によりエッチングし（図8（e）参照）、その後、エッチングバリア膜5が露出するまで、表層から順にキャップ膜3、層間絶縁膜4を選択的に連続してドライエッチング法によりエッチングする。これにより、配線溝22が形成される（図8（f）参照）。

【0094】次に、配線溝が形成された基板から配線溝形成用のレジストパターンをO<sub>2</sub>プラズマアッシングし、その後、有機剥離液を用いて除去する。

【0095】次に、配線溝形成用のレジストパターンを除去した基板において露出するエッチングバリア膜7を下部Cu配線層8が露出するまでエッチバック法によりエッチングする。これにより、基板断面は図8（g）の状態となる。

【0096】最後に、配線溝形成用のレジストパターンを除去した基板表面にCuメッキ層9をCVDにより成膜（ビアホール及び配線溝に埋め込み）し、CMPにより層間絶縁膜4が露出するまで平坦化する。これにより、下部Cu配線層8と電気的に接続するデュアルダマシン配線9ができる（図8（h）参照）。

【0097】本実施例によれば、ビアホール21内のフォトレジストは、露光によって解像され、現像液で処理した後も実施例1と同様に残留しない(図8(d)参照)。

【0098】次に、その他の実施例について説明する。

【0099】実施例3として、実施例1又は2で用いた基板を層間絶縁膜に多孔質膜を用いた基板に適用してもよい。有機剥離液中のポイズニング成分(アミン成分)が多く染み込む多孔質膜の場合にも、フォトレジストのポイズニングに対する耐性を発揮するからである。

【0100】実施例4として、実施例1又は2における露光後の化学増幅型フォトレジストの現像時間は、60秒間に限らず30秒間以上であればよい。化学増幅型フォトレジストにおいて一定量以上のクエンチャーが添加されることによってポイズニングに対する耐性が向上する結果、現像時間を短縮したとしても良好なレジストパターンの形成が可能となるからである。また、この現像時間は、60秒間以上に延長することが好ましい。現像時間を延長すると、パターンニングをするための露光量を減らすことができるとともに、クエンチャーの添加によって低下した化学増幅型フォトレジストの感度を補うことができるからである。なお、現像時間を30秒から60秒にすることで感度が3〜20%(約10%)向上した。

【0101】実施例5として、実施例1又は2で用いたフォトレジストに化学増幅ネガ型フォトレジスト組成物を適用してもよい。ベース樹脂、架橋剤、酸発生剤、溶剤を含む化学増幅ネガ型フォトレジスト組成物も、一定量の塩基化合物が含まれていないと、酸発生剤の光分解によって発生する酸触媒が層間絶縁膜中に染み込んだポイズニング成分(アミン成分)によって被毒され、架橋できなくなるからである。

【0102】

【発明の効果】本発明によれば、クエンチャーを0.1mmol/polymer 100g以上を加えたフォトレジストを用いることで、有機剥離液(ポイズニング物質)が付着若しくは染み込んだ段差部分を有する基板表面に、良好なレジストパターンを形成することができる。基板(層間絶縁膜)に付着等した有機剥離液に対する耐性があるからである。

【0103】また、ビアホール形成工程と配線溝形成工程の間に行なわれるポイズニング物質の除去する前処理(熱処理、UV処理、酸素プラズマ処理など)工程を軽減(処理時間の短縮など)、削減することができる。さらに、ポイズニング物質(有機剥離液)の除去をしなくとも、良好なレジストパターンが形成できる。

【0104】さらに、配線溝形成工程において成膜する

反射防止膜を、前工程で形成したビアホール内に完全に埋め込む必要がなくなり、反射防止膜の塗布時間の短縮、反射防止膜の塗布量の削減を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る半導体装置の製造方法の各工程ごとの基板を模式的に示した部分断面図である。

【図2】実施例1のステップA6後のLow-k膜を有する基板に付着等した成分をキャピラリー電気泳動法によって同定したときの結果を示したグラフである。

【図3】実施例1及び比較例に係る半導体装置の製造方法における配線溝形成用のレジストパターンの形成工程後の基板平面の状態を比較した拡大写真である。

【図4】実施例1のステップA6後のLow-k膜を有する基板から脱離したポイズニング成分の各時間ごとの検出強度曲線と、徐々に昇温したときの昇温曲線と、を現した複合グラフである。

【図5】実施例1のステップA6後のLow-k膜を有する基板から脱離したポイズニング成分の各時間ごとの検出強度曲線と、急昇温させ40℃で一定にしたときの昇温曲線と、を現した複合グラフである。

【図6】実施例1(比較例含む)に係る半導体装置の製造方法における配線溝形成用のレジストパターンの形成工程後の基板平面の状態を示した拡大写真である(基板1、試料1〜6)。

【図7】実施例1(比較例含む)に係る半導体装置の製造方法における配線溝形成用のレジストパターンの形成工程後の基板平面の状態を示した拡大写真である(基板2、試料1〜6)。

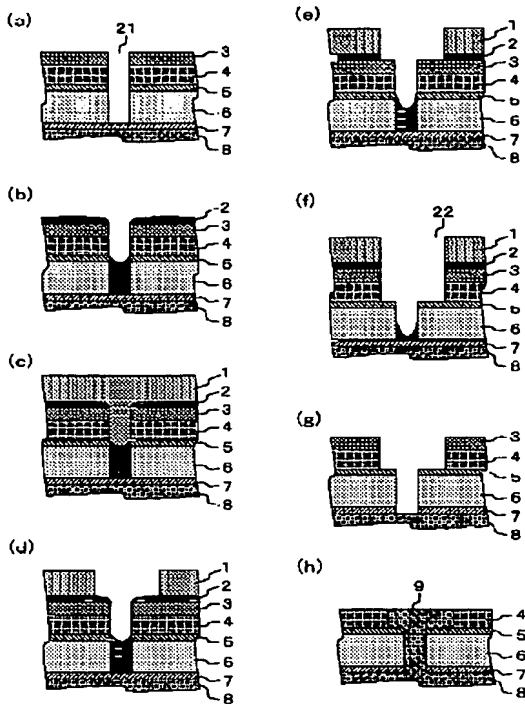
【図8】本発明の実施例2に係る半導体装置の製造方法の各工程ごとの基板を模式的に示した部分断面図である。

【図9】比較例に係る半導体装置の製造方法の各工程ごとの基板を模式的に示した部分断面図である。

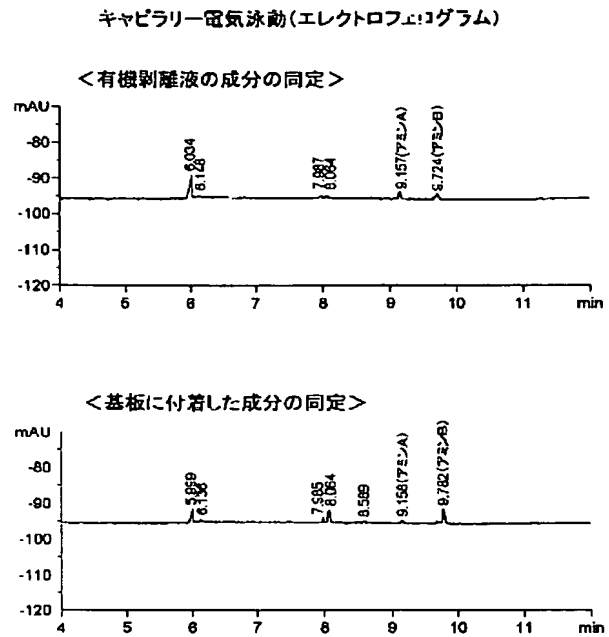
【符号の説明】

- 1 フォトレジスト膜(レジストパターン)
- 2 反射防止膜
- 3 キャップ膜
- 4 層間絶縁膜
- 5 エッチングバリア膜
- 6 層間絶縁膜
- 7 エッチングバリア膜
- 8 Cu下地配線
- 9 Cuメッキ層
- 10 突起物
- 21 ビアホール
- 22 配線溝

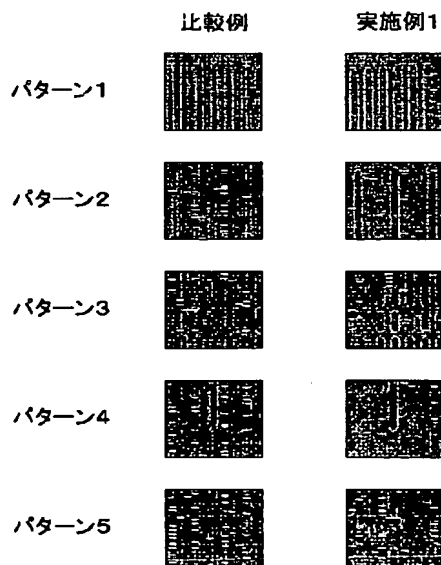
【図1】



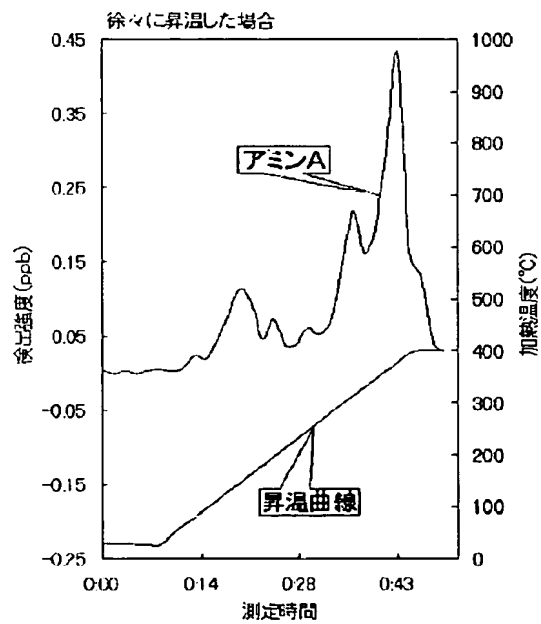
【図2】



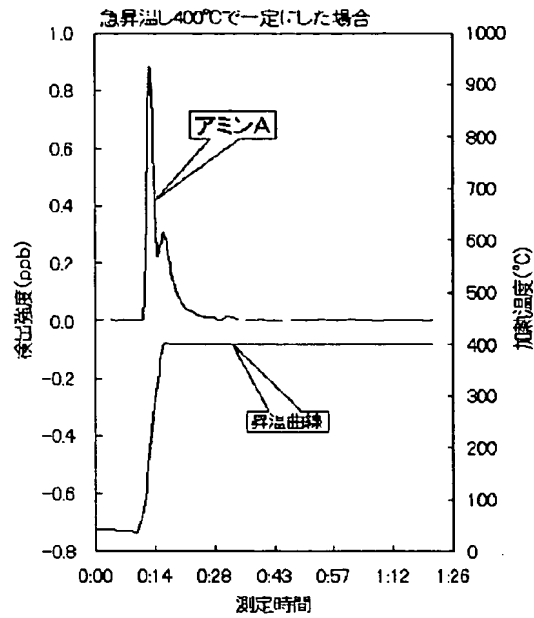
【図3】



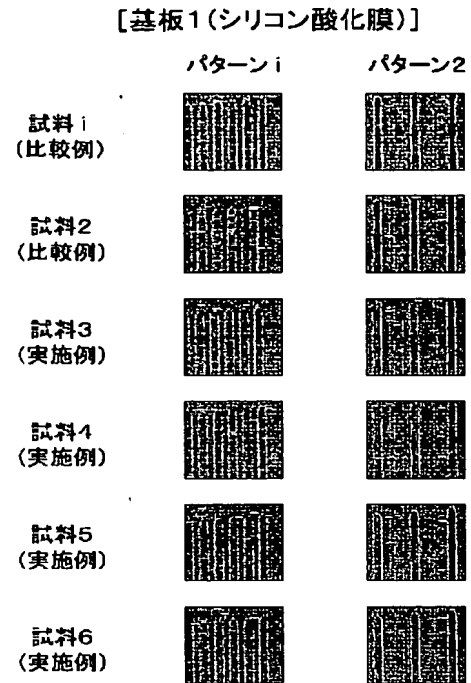
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

【基板2 (Low-k膜; HSQ)】

	パターン1	パターン2
試料1 (比較例)		
試料2 (比較例)		
試料3 (比較例)		
試料4 (比較例)		
試料5 (比較例)		
試料6 (実施例)		

【図8】

(a) 21

(b)

(c)

(d)

(e)

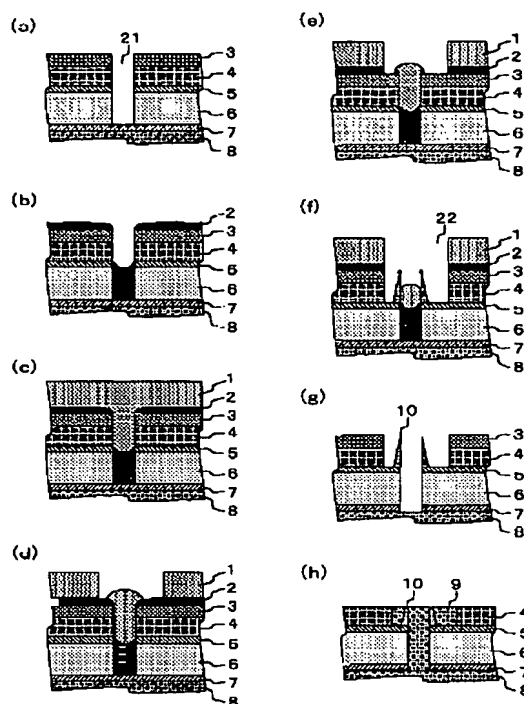
(f) 22

(g)

(h) 9



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 桜田 豊久  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社新機能材料技術  
研究所内

(72)発明者 吉原 隆夫  
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の  
1 信越化学工業株式会社新機能材料技術  
研究所内

F ターム(参考) 2H025 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00  
BG00 CC20 FA01 FA03 FA12  
2H096 AA25 BA11 BA20 DA10 EA05  
FA01 GA08 JA02